






MANUFACTURE OF SILICON FOR SEMICONDUCTOR ELEMENT**Publication number:** JP56088819 (A)**Publication date:** 1981-07-18**Inventor(s):** FUUBERUTO AURITSUHI; YOOZEFU GURAAPUMAIYAA**Applicant(s):** SIEMENS AG**Classification:**

- international: *C01B33/02; C01B33/025; C03B20/00; C03C3/06; H01L21/02; H01L21/208; H01L31/04; C01B33/00; C03B20/00; C03C3/06; H01L21/02; H01L31/04; (IPC1-7): C01B33/02; H01L21/02; H01L21/22; H01L31/04*

- European: C01B33/025; C03C3/06B

Application number: JP19800156736 19801107**Priority number(s):** DE19792945141 19791108**Also published as:**

 JP63046005 (B)
 JP1506633 (C)
 EP0029157 (A1)
 EP0029157 (B1)
 DE2945141 (A1)

more >>

Abstract not available for JP 56088819 (A)

Abstract of corresponding document: **EP 0029157 (A1)**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen von hochreinem Silizium aus Quarzsand. Dabei wird der Quarzsand zunächst mittels geeigneter Zuschläge in die Glasphase übergeführt und durch Tempern eine Phasentrennung in eine SiO₂-reiche und eine, die Verunreinigungen enthaltende weiche Phase durchgeführt. Nach dem Auslaugen dieser weichen Phase durch Behandlung mit einer Säure wird abschliessend der so gewonnene poröse Glaskörper im Lichtbogen mit Kohlenstoff zu Silizium reduziert. Eine besondere Ausgestaltung dieses Verfahrens ist die Überführung der Glasphase in eine Glasfaserstruktur vor dem Temperprozess. Durch das Verfahren kann auf billige Weise Silizium für Solarzellen gewonnen werden. Der Verunreinigungspegel für Bor und für die Verunreinigungen: Eisen, Kupfer und Chrom liegt unter 1 ppm.

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—88819

⑬ Int. Cl.³
C 01 B 33/02
H 01 L 21/02
21/22,
31/04

識別記号

庁内整理番号
6765—4 G
6851—5 F
6851—5 F
6824—5 F

⑭ 公開 昭和56年(1981)7月18日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑮ 半導体素子用シリコンの製造方法

⑯ 特 願 昭55—156736

⑰ 出 願 昭55(1980)11月7日

優先権主張 ⑱ 1979年11月8日 ⑲ 西ドイツ
(DE) ⑳ P 2945141.0

㉑ 発 明 者 フーベルト・アウリツヒ
ドイツ連邦共和国ミュンヘン80
シユワルツシュトラッセ3

㉒ 発 明 者 ヨーゼフ・グラープマイヤー
ドイツ連邦共和国ベルク・アム
ゼーフエルト17

㉓ 出 願 人 シーメンス・アクチエンゲゼル
シャフト
ドイツ連邦共和国ベルリン及ミ
ュンヘン(番地なし)

㉔ 代 理 人 弁理士 富村潔

明 細 書

1. 発明の名称 半導体素子用シリコンの製造
方法

2. 特許請求の範囲

1) 原材料として石英砂を用いアーク中で二
酸化シリコンの還元によつてシリコンを得る
方法において、

a) 石英砂を適当な融剤を用いて融解によつ
てガラス相に変換し、

b) 得られたガラスの焼なましによつて SiO₂
に富む相と不純物を含み対応した融剤から
形成される(軟い)相とに相分離を行い、

c) 不純物を含む相を酸および(または)ア
ルカリ処理によつてガラス体から除去し、

d) 多孔質の SiO₂ ガラス体をアーク中で炭
素または炭素を含む化合物によりシリコン
に還元する

ことを特徴とする半導体素子用シリコンの製
造方法。

2) 石英砂を適当した融剤と融解することによ
つて得られたガラス相を焼なましの前に 100
μm (±5%) より小さい厚さの繊維、帯ま
たは箔構造に変換することを特徴とする特許
請求の範囲第1項記載の製造方法。

3) 融剤として酸化ホウ素およびアルカリ炭酸
塩またはアルカリ酸化物を用いることを特徴
とする特許請求の範囲第1項または第2項記
載の製造方法。

4) アルカリ炭酸塩としてソーダ (Na₂CO₃)
を用いることを特徴とする特許請求の範囲第
3項記載の製造方法。

5) SiO₂ 含有量が 55 ないし 70 重量パーセ
ントのガラスを生ずるように融剤の分量を調
整することを特徴とする特許請求の範囲第1
項ないし第4項のいずれかに記載の製造方法。

6) ガラス融体を 1200 ないし 1400℃ に
おいて生成することを特徴とする特許請求の
範囲第1項ないし第5項のいずれかに記載の

製造方法。

- 7) ガラス生成の際に五酸化リンを添加することを特徴とする特許請求の範囲第1項ないし第8項のいずれかに記載の製造方法。
- 8) ガラス生成の際に融体に黒鉛または他の炭素含有化合物を添加することを特徴とする特許請求の範囲第1項ないし第7項のいずれかに記載の製造方法。
- 9) 焼なまし工程を500ないし700℃の温度で少なくとも5時間実施することを特徴とする特許請求の範囲第1項ないし第8項のいずれかに記載の製造方法。
- 10) 90ないし100℃、特に97℃において少なくとも20時間にわたって8規定の硝酸による酸処理を行うことを特徴とする特許請求の範囲第1項ないし第9項のいずれかに記載の製造方法。
- 11) 酸で処理されたガラス体を希釈アルカリによる別の浸出工程にゆだねることを特徴とする

いし第15項のいずれかに記載の製造方法。

8. 発明の詳細な説明

本発明は原材料として石英砂を用い、電弧中における二酸化シリコンの還元によつて半導体素子、特に太陽電池に用いることのできるシリコンの製造方法に関する。

半導体工業において知られているシリコンの工業的な適用範囲はその原材料の純度によつて限定されている。周知のようにいわゆる工業用シリコン(98%)は石英砂と炭素とからアーク中でつくられるが、主な不純物として鉄、ホウ素およびリンを含む。特にホウ素およびリン元素は、得られたシリコンから半導体素子を造らなければならないときには、これらの元素が半導体材料の導電特性に決定的な影響を与えるから著しく障碍となる。

半導体に用いるためにアーク中における SiO_2 の還元による高純度シリコンの製造に対してはそれ故小さい不純物水準を持つた石英砂が原料物質と

る特許請求の範囲第10項記載の製造方法。

- 12) 酸および(または)アルカリで処理されたガラス体を蒸留水で洗浄し、150℃において乾燥することを特徴とする特許請求の範囲第10項または第11項記載の製造方法。
- 13) ガラス繊維、ガラス帯またはガラス箔を60ないし3000m/minの速度で融体から押出すことを特徴とする特許請求の範囲第2項ないし第12項のいずれかに記載の製造方法。
- 14) 繊維を6000m/minの速度をもつノズル噴出法により生成することを特徴とする特許請求の範囲第1項ないし第12項のいずれかに記載の製造方法。
- 15) 電弧中での還元の際に炭素含有化合物としてシヨ糖および(または)デンプンを添加することを特徴とする特許請求の範囲第1項ないし第14項のいずれかに記載の製造方法。
- 16) 太陽電池の基材としてのシリコンを生成することを特徴とする特許請求の範囲第1項な

して必要である。この必要な純度を持つた石英砂は全世界にわたつてはいるが限定された量で存在するに過ぎず、それ故非常に高価である。原材料として鉱山で採掘された石英砂を用いるならば、アーク法によつて必要な純度は得られない。

ドイツ連邦共和国特許出願公開第2628418号明細書(または米国特許第4097584号明細書)から、 SiO_2 を炭素によつてアーク中で還元した後、なお不純物を含むシリコン(98%)を融融状態で水の存在の下で水素または水素を含む化合物によつて処理し、その酸リンは主として形成されたリン化水素の形で飛び、一方ホウ素は融解シリコンの上に存在する溶の中に酸化ホウ素として残留し従つて容易に分離できることによつて半導体用の高純度シリコンを得る製造方法が公知になつている。この方法はコンバータ中で負圧で行うのが望ましい。得られたシリコンはホウ素およびリンについて1ppmより小さい不純物水準を示す。

本発明は半導体素子の製造に対して直接用いることのできる高純度シリコンを得ることを目的とするもので、本発明は次の特徴を有する。すなわち、

- a) 石英砂を適当な融剤を用いて融解によつてガラス相に変換し、
- b) 得られたガラスの焼なましによつて SiO_2 に富む相と不純物を含み対応した融剤から形成される(軟い)相とに相分離を行ない、
- c) 不純物を含む相を酸および(または)アルカリ処理によつてガラス体から除去し、
- d) 多孔質の SiO_2 ガラス体をアーク中で炭素または炭素を含む化合物によりシリコンに還元する。

ガラス工業(米国特許第2215089号明細書参照)でバイコールガラス管の製造の際に同様な方法で実施され96%の SiO_2 と4%のホウ素の組成を持つ透明なガラス管に導くこの相分離浸出法は、本発明の思想の発展において、石英砂を適当

引抜き工程の後に繊維または箔または帯の場合によつてはそれを分割した後500ないし700℃の温度において少くとも5時間焼なます。焼なましの際にガラス中には相分離が起こり、不純物(鉄、銅、クロムおよび他の遷移金属)はアルカリに富む(軟かい)相に集まる(米国特許第3650721号明細書参照)。

ガラスの組成は、異なる組成の両液相がガラスマトリックスの中に「孤島」として存在するのではなくて混河系のように互に連結しているように選ばれなければならない。これは、石英ガラスまたは白金製の融解するつば中において、石英砂、酸化ホウ素および炭酸ナトリウム(ソーダ)を1200ないし1400℃の温度において次の組成をもつナトリウム・ホウケイ酸ガラスに融解するときに関連せられる。その組成は、55ないし70重量パーセントの SiO_2 、15ないし35重量パーセントの B_2O_3 、5ないし10重量パーセントの Na_2O である。

特開昭56-88819(3)

した融剤と融解することによつて得られたガラス相を焼なましの前に繊維、箔または帯構造に変換することにより改善される。その場合、非常に大きな表面積と小さいがしかし20ないし100 μm (±5%)の範囲になければならない統一した直径あるいは厚さのガラス体の製造が重要である。

本発明の実施例によれば、融剤として酸化ホウ素およびアルカリ炭酸塩および(または)アルカリ化合物、特にソーダ(炭酸ナトリウム)を融解槽中で1200ないし1400℃の温度において石英砂と共に融解してナトリウム・ホウケイ酸ガラスにし、均一化段階および純化段階の後に融解槽の底に存在するノズルから繊維、箔または帯に例えば700m/secの速度で押出し、大きな引取りドラムに巻取るのが望ましい。繊維引き工程中、融解槽の水準を一定に保つためにガラス融体は継続して補充される。大きなガラス転入量の融解技術および高い押出し速度における繊維引き工程の実施は従来技術により公知である。

相分離の終結の後に繊維、箔または帯は、不純物を含み $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ に富む相を浸出するため、例えば8規定の硝酸に浸す。90ないし100℃の範囲で(特に97℃が望ましい)実施されるこの工程は繊維、箔または帯の直径に応じてそれぞれ24ないし72時間続けられる。酸による浸出工程の場合によつては希釈アルカリによる洗浄工程も続けられることができる。

本発明による相分離法はガラス体の大きな表面積と小さい厚さにより酸に可溶性の相が量的に除去され、その結果浸出工程の終結後に純粋な SiO_2 からなる多孔質のガラス体が残留し、そのホウ素含有量は100ppm以下に減少している。鉄、銅、クロムの濃度は分光分析的に1ppm以下であることが得られた。

相分離もしくは浸出工程を促進するために、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ガラスに僅かな量の五酸化リン(P_2O_5)を融解工程において添加してもよい。Na₂Oの代りに、例えば酸化カリウム(K_2O)、

弗化リチウム (Li_2O) または Na_2O の混合物のよ
うな他のアルカリ金属炭化物を用いることもでき
る。

浸出工程の後に高純度 SiO_2 からなるガラス体
を蒸留水で洗浄し、150℃で乾燥し、続いてア
ーク中で炭素元素(黒鉛)またはシリコンもしくは
デンプンのような炭素を含む化合物によつて還元
する。代りにガラス製造中に既に融体に黒鉛を添
加することができる。こうして浸出工程の後にそ
のマトリックスに還元に必要な炭素粒子が一様に
分布して既に貯えられている高純度 SiO_2 ガラス
体が得られる。 SiO_2 骨格中の炭素粒子の緊密な
接触によつてアーク中の定電的な還元が行われる。

本発明による方法の主要な工程は図に示された
流れ図から明らかである。

4. 図面の簡単な説明

図は本発明による方法の工程を示す流れ図で
ある。

(511A) 代理人 井田・佐村 隆

